Zur Kenntnis der Bleidoppelsalze

mit organischen Basen.

I.

Bleitetrachlorid mit organischen Basen.

II.

Bleidichlorid mit organischen Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

Vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Winand Goebbels

aus **Aachen.**

1895.

Druck: Jos. La Ruelle, Aachen.

Zur Kenntnis der Bleidoppelsalze

mit organischen Basen.

I.

Bleitetrachlorid mit organischen Basen.

II.

Bleidichlorid mit organischen Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

Vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Winand Goebbels

aus Aachen.

Meinen

lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. A. CLASSEN ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. A. CLASSEN und Herrn Dr. B. ZAHORSKI für ihr Interesse an den Arbeiten und für die mir freundlichst gegebenen Ratschläge bei Ausführung der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0168

Ueber Bleitetrachlorid.

Während das Blei in den anorganischen Verbindungen durchweg zweiwertig ist, tritt dasselbe in organischen Verbindungen häufig als vierwertiges Element auf.

Schon im Jahre 1863 bestimmte A. Bulterow die Dampfdichte des von Cahours[1] entdeckten Bleitetramethyls $Pb(CH_3)_4$. Von Cahours wurde ferner das Bleitrimethylchlorid-bromid und jodid dargestellt.

A. Hutchinson[2] und W. Pollard stellten das Bleitetracetat $Pb(C_2H_3O_2)_4$, A. Polis[3] das Bleitetraphenyl $Pb(C_6H_5)_4$, das Bleitetratolyl $Pb(C_6H_4CH_3)_4$, das Bleidiphenylchlorid $PbCl_2(C_6H_5)_2$ und das Bleiditolylchlorid $PbCl_2(C_6H_4CH_3)_2$ dar. In den letzten Jahren haben sich nun zur Entscheidung der Wertigkeit verschiedene Chemiker bemüht, Salze darzustellen, in welchen das Blei als vierwertiges Metall vorhanden ist.

Milon[4] machte zuerst die Beobachtung, dass ein höher chloriertes Produkt als das normale Bleichlorid sich bildet, wenn man Bleisuperoxyd in kalter, konzentrierter Salzsäure auflöst. Die resultierende gelb gefärbte Flüssigkeit zersetzte sich mit Wasser und Alkalien unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Aus diesem Verhalten schloss Milon die Anwesenheit einer neuen Verbindung des Bleies mit Salzsäure oder möglicherweise die von Bleitetrachlorid.

Nickles[5] analysierte eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium, die er mit Chlorblei und Chlor gesättigt hatte, und fand Blei, Calcium und Chlor, entsprechend der Formel $PbCl_4 + 16\,CaCl_2$. Er glaubt hierdurch die Existenz von Bleitetrachlorid nachgewiesen zu haben.

O. Seidel[6] erwähnt resultatlose Versuche, Bleitetrachlorid und seine Doppelverbindungen mit den Chloriden anderer Metalle zu isolieren.

---

[1] Anorg. Zeit. 122, 68.
[2] Journ. chem. Soc. 1892 1. 1136–1137.
[3] Ber. deutsch-chem. Ges. 1887. 716. 3331.
[4] Journ. pharm. [2]. 28. 299.
[5] Ann. chim. Phys. [4] 10. 323.
[6] Journ. pr. Chem. [1879] (2) 20, 205.

Sobrero und Selmi[1] fanden, dass eine kalte, konzentrierte Chlornatriumlösung beim Sättigen mit Chlor noch grössere Mengen von Bleichlorid zu lösen im stande ist. Es gelang ihnen nicht, den Körper durch Verdampfen oder Abkühlen zu isolieren, sodass sie lediglich Blei, Natrium und Chlor in der Lösung bestimmten. Sie fanden das Verhältnis entsprechend der Formel $Pb\,Cl_4 + 9\,Na\,Cl$.

Nikoljukin[2] war der erste, welcher das Bleitetrachlorid in Form einer festen Verbindung als Bleitetrachlorid-Chlorammonium darstellte. Er stellte die Verbindung dar, indem er Bleisuperoxyd im geschlossenen Rohr in konzentrierter Salzsäure löste und zu der so erhaltenen Lösung Ammoniumchlorid hinzufügte. Nikoljukin zeigte, dass diese Verbindung Blei und Chlor im Verhältnis $Pb\,Cl_4$ enthielt, doch bestimmte er die Zusammensetzung des Doppelsalzes nicht.

Dieses von Nikoljukin entdeckte Doppelsalz stellten nun A. Classen[3] und B. Zahorski in grösserem Massstabe durch Einwirkung von flüssigem Chlor auf Bleichlorid bei Gegenwart von rauchender Salzsäure dar. Sie fanden das Verhältnis entsprechend der Formel $2\,Pb\,Cl_4 \cdot 5\,NH_4\,Cl$. Ungefähr zur selben Zeit stellte H. Friedrich das Doppelsalz durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Bleichlorid bei Gegenwart von rauchender Salzsäure dar. Er stellte die Formel $Pb\,Cl_4 \cdot 2\,NH_4\,Cl$ auf, und sprach die Vermutung aus, dass die von A. Classen und B. Zahorski aufgestellte Formel unrichtig sei.

Da ich nun bei der Darstellung des Bleitetrachlorid-Lutidinchlorhydrats zwei Doppelsalze erhielt, von denen das erstere analog dem von H. Friedrich, das zweite analog dem von A. Classen und B. Zahorski beschriebenen Bleitetrachlorid-Chlorammoniumdoppelsalz zusammengesetzt ist, so lag die Vermutung nahe, dass auch beide Chlorammoniumdoppelsalze existenzfähig seien. Ich habe daher versucht, beide Salze darzustellen, und es ist mir in der That gelungen, dieselben in reinem Zustande zu erhalten.

Zur Darstellung des von H. Friedrich angegebenen Doppelsalzes verfuhr ich vollständig nach der von demselben angegebenen Methode. Indem ich zu der Bleitetrachloridlösung die für die Formel $Pb\,Cl_4\,2\,NH_4Cl$ berechnete, in sehr verdünnter Salzsäure gelöste Menge Chlorammonium hinzufügte, das auskrystallisierte Doppelsalz mittels der Saugpumpe

[1] Jahresber. (1850) 322.
[2] Journ. d. russ. phys. chem. Ges. (1885) 207.
[3] Zeit. anorgan. Chemie. Band IV, 1893.

von der Mutterlauge trennte und wiederholt mit gut gekühltem Alkohol auswusch. Die Analyse ergab Zahlen, welche sehr gut zu der von H. Friedrich angegebenen Formel stimmten.

Das von A. Classen und B. Zahorski angegebene Doppelsalz wurde, wie folgt, dargestellt. Zur Darstellung der Bleitetrachloridlösung trug ich in rauchende Salzsäure im Verhältnis von 1 : 20 reines Bleichlorid ein, und leitete so lange Chlor ein, bis das $PbCl_2$ vollständig in Form von $PbCl_4$ sich in Lösung befand. Zu 200 ccm dieser Lösung wurden langsam und unter stetem Umrühren 5 gr Chlorammonium, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Bei dem Zusammenbringen der beiden Lösungen krystallisierte das Doppelsalz sofort in kleinen gelben Krystallen aus. Letztere wurden mit der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt und wiederholt mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen, auf einer Thonplatte und zuletzt im Vacuumexsiccator über Natronkalk so lange getrocknet, bis kein Salzsäuregeruch mehr wahrgenommen werden konnte. Nach dieser Art wurde das Doppelsalz von mir wiederholt dargestellt. Die Analyse ergab stets Zahlen, welche zu der von A. Classen und B. Zahorski angegebenen Formel stimmten.

H. Friedrich gelang es, durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf $PbCl_4$ 2 NH_4Cl, das Bleitetrachlorid in Form gelber öliger Tröpfchen zu isolieren.

A. Classen und B. Zahorski stellten ferner das Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat $PbCl_4$ 2 C_9H_7NHCl, das Bleitetrachlorid-Pyridinchlorhydrat 2 $PbCl_4$. 5 C_5H_5NHCl, und durch Einwirkung von Brom und Jodkalium auf Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat das entsprechende Tetrabromid und Tetrajodid dar.

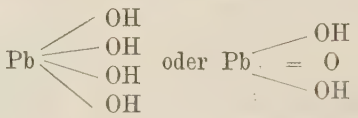
Da die Doppelsalze, in denen Blei als Tetrachlorid auftritt, also noch wenig bearbeitet sind, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Geh. Regierungsrates Professor Dr. A. Classen versucht, derartige Verbindungen mit organischen Basen darzustellen, und will die erhaltenen Resultate im folgenden beschreiben.

Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat.

Das Bleitetrachlorid wurde dargestellt, indem man in rauchende Salzsäure im Verhältnis von 1 : 20 reines Bleichlorid eintrug und so lange in einem kühlen Raume Chlor einleitete, bis das gesamte Bleichlorid sich in Form von Bleitetrachlorid in Lösung befand. Die so dargestellte Bleitetrachloridlösung bildet eine dunkelgelbe, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit. Von dieser Bleitetrachloridlösung wurden 280 ccm unter guter Abkühlung mit 10 gr durch Salzsäure neutralisiertes Picolin unter stetem Umrühren langsam versetzt. Nach kurzer Zeit bildete sich ein schön gelber krystallinischer Niederschlag. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach etwa 10 Minuten mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge möglichst befreit, auf einer Thonplatte und zuletzt im Vakuumexsiccator über Natronkalk so lange getrocknet, bis kein Salzsäuregeruch mehr wahrgenommen werden konnte.

Auf diese Art liess sich das Doppelsalz in jeder beliebigen Menge und vollkommen rein darstellen.

Durch Wasser erleidet das Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat Zersetzung. Fügt man Wasser zu dem Doppelsalz, so erhält man eine braune klare Lösung, aus der sich nach wenigen Augenblicken Bleisuperoxyd ausscheidet. Das Bleitetrachlorid verhält sich also dem Wasser gegenüber wie ein Säurechlorid, indem hierbei die Bleisäure



frei wird. In dem Augenblick, wo die Lösung durchsichtig braun erscheint, ist vermutlich Bleisäure als solche vorhanden und erst in dem Momente der Trübung das Bleisuperoxyd.

Alkohol wirkt in der Kälte wenig auf die Verbindung ein, in der Wärme zersetzt er dieselbe unter Ausscheidung von Bleidichlorid. Auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin wirkt das Doppelsalz oxydierend unter Bildung eines Anilinfarbstoffes.

In mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst sich das Doppelsalz anscheinend unzersetzt, es gelingt aber nicht, dasselbe aus dieser Lösung wieder auszuscheiden. Konzentrierte Schwefelsäure scheidet nicht, wie dies bei dem Bleitetrachlorid-Chlorammonium der Fall ist, freies Bleitetrachlorid aus, sondern das Doppelsalz wird langsam zersetzt, unter Ausscheidung von Bleisulfat.

Bei dem Erhitzen auf 110 ° im Kapillarröhrchen schmilzt dasselbe zu einer dunkelroten Masse, bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung. Das Doppelsalz enthält kein Krystallwasser und ist ein verhältnismässig beständiger Körper.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt:

a) Bestimmung des wirksamen Chlors.

Das wirksame Chlor, d. h. die Hälfte des am Blei gebundenen Chlors, wurde durch die Einwirkung des Bleitetrachlorids auf Jodkalium bestimmt. Fügt man nämlich zu dem Doppelsalz eine konzentrierte Jodkaliumlösung, so bildet sich das entsprechende Tetrajodid, welches sich aber bald, zumal bei dem Verdünnen der Jodkaliumlösung mit Wasser, zu Jodblei und freiem Jod zersetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mittels Natriumthiosulfat bestimmt, indem ein Ueberschuss von Natriumthiosulfat hinzugefügt und dieser mittels Jodlösung zurücktitrirt wurde. Es werden also bei dem Titriren nur zwei Jodatome entsprechend zwei Chloratomen gefunden.

Es vollziehen sich also folgende Reaktionen:

$$Pb\,Cl_4 + 4\,IK = Pb\,I_4 + 4\,K\,Cl.$$
$$Pb\,I_4 = Pb\,I_2 + 2\,I.$$

Die Titration ergab folgende Zahlen:

1 ccm Natriumthiosulfat = 0,00342 gr Chlor.
1 ccm Jodlösung = 0,89 ccm Natriumthiosulfat.

Angew. Subst.	Angew. $Na_2S_2O_3$	Angew. Jodlösung	Gef. Cl. in gr	Gef. Cl. in pCt.
0,1497	10 ccm	6,21 ccm	0,01532	10,97
0,1111	7,5 „	4,42 „	0,0122	10,9
0,0949	4 „	1,1 „	0,0103	10,91

Für die Formel $3\,Pb\,Cl_4 \cdot 7 \cdot C_5\,H_5NH\,Cl.$ berechnet 10,89 pCt. wirksames Chlor.

b) Bestimmung des Gesamtchlors.

Zur Bestimmung des Gesamtchlors wurde das Doppelsalz mit chlorfreier Soda und Salpeter geschmolzen, wobei sich die organische Substanz verflüchtigte und das Bleitetrachlorid in Bleioxyd übergeführt wurde. Letzteres wurde nach gutem Auskochen der Schmelze abfiltriert. In dem durch Salpetersäure stark angesäuerten Filtrat wurde das Chlor mittels eines Ueberschusses von Silbernitrat als Chlorsilber ausgefällt. Das überschüssige Silbernitrat wurde alsdann mit Rhodanammonium bei Anwendung von Eisenoxydsulfat als Indicator zurücktitrirt.

1 ccm $AgNO_3$ = 0,0036 gr Cl.
1 ccm NCS (NH_4) = 0,55 ccm $AgNO_3$.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Cl. in gr	Gef. Cl. in pCt.
0,3005	35 ccm	11,4 ccm	0,1032	34,37
0,2796	31 „	7,6 „	0,0962	34,41
0,4150	45 „	9,9 „	0,1423	34,29

Für obige Formel berechnet 34,5 pCt. Chlor.

c) Bleibestimmung.

Das Blei wurde als Sulfat bestimmt, indem die abgewogene Substanz mit verdünnter Schwefelsäure solange erwärmt wurde, bis die Umsetzung zu Bleisulfat vollständig erfolgt war.

Angew. Subst.	Gef. $PbSO_4$ in gr	Gef. Pb in gr	Gef. Pb in pCt.	Berechnet
0,3503	0,1633	0,1115	31,82	31,78 pCt.
0,5289	0,2475	0,1690	31,95	
0,2515	0,1167	0,0797	31,70	

d) Picolin-Bestimmung.

Die Bestimmung des Picolins geschah durch Destillation, indem dasselbe mittels Aetznatron aus der Verbindung ausgetrieben wurde. Da sich nun bei der Zersetzung des Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrats durch Natronlauge unter-

chlorigsaures Natron und Bleisuperoxyd bildet, und diese oxydierend auf die organische Substanz einwirken, so wurde vor der Destillation das Doppelsalz mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Das ausgeschiedene Bleisulfid wurde abfiltriert, aus dem Filtrate der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Luft verdrängt und mit Natronlauge destilliert. Das überdestillierende Picolin wurde in einer abgemessenen Menge gestellter Salzsäure aufgefangen. Die überschüssige Salzsäure wurde mit einer $^1/_{10}$ normal Picolinlösung zurücktitriert. Als Indicator diente Methylorange.

1 ccm Salzsäure = 0,01059 gr Picolin.
1 ccm Picolinlösung = 0,85 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. HCl.	Angew. C_6H_7N	Gef. C_6H_7N in gr	Gef. C_6H_7N in pCt.
0,3739	20,4 ccm	10,3 ccm	0,1239	33,14
0,3612	20,2 „	10,45 „	0,11987	33,19
0,5415	30,1 „	15,4 „	0,1803	33,3

Berechnet: 33,37 pCt. C_6H_7N.

Bleitetrachlorid-Lutidinchlorhydrat.

Dieses Doppelsalz wurde auf dieselbe Art dargestellt, wie das oben beschriebene Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat. Die Eigenschaften sind auch im wesentlichen dieselben, wie die des vorher beschriebenen Tetrachlorids. Während das Picolin sich mit dem Bleitetrachlorid nur zu der einen Verbindung $3\ PbCl_4 \cdot 7\ C_6H_7NHCl$ verbindet, geht das Lutidin zwei Verbindungen mit demselben ein.

Fügt man zu der Lösung des Bleitetrachlorids einen ziemlichen Ueberschuss von Lutidinchlorhydrat, so krystallisiert ein schön gelbes Doppelsalz aus, welches die Zusammensetzung $2\ PbCl_4 \cdot 5\ C_7H_9NHCl$ besitzt. Die Verbindung $PbCl_4\ 2\ C_7H_9NHCl$ erhält man dagegen, wenn man die für zwei Moleküle berechnete Menge von Lutidinchlorhydrat zu der Tetrachloridlösung hinzufügt.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes von der Zusammensetzung 1 : 2 liegt bei 135°, während der der Verbindung 2 : 5 bei 132° liegt.

Analyse des Doppelsalzes $PbCl_4 \cdot 2\ C_7H_9NHCl$:

a) Bestimmung des wirksamen Chlors.

1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0,0034 gr Cl.
1 ccm Jodlösung = 0,89 ccm $Na_2S_2O_3$.

Angew. Subst.	Angew. $Na_2S_2O_3$	Angew. Jodlösung	Gef. Cl. in gr	Gef. Cl. in pCt.
0,0775	4,2 ccm	1,9 ccm	0,00858	11,08
0,1640	9, „	4,2 „	0,01802	10,98
0,2318	9,9 „	2,8 „	0,0253	10,93

Berechnet für obige Formel 11,15 pCt. wirksames Chlor.

b) Bestimmung der gesamten Chlormenge.

1 ccm $AgNO_3$ = 0,0036 gr Cl.
1 ccm NCS (NH_4) = 0,555 ccm $AgNO_3$.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Cl. in gr	Gef. Cl. in pCt.
0,3751	37,4 ccm	5 ccm	0,12466	33,23
0,4120	4,3 „	8,66 „	0,13756	33,39

Berechnet: 33,46 pCt. Chlor.

c) Bleibestimmung.

Angew. Subst.	Gef. Pb SO_4	Gef. Pb in gr	Gef. Pb in pCt.
0,3512	0,1666	0,1138	32,41
0,5240	0,2481	0,1694	32,34

Berechnet: 32,54 pCt. Blei.

d) Lutidinbestimmung. (Siehe Picolinbest.)

Die überschüssige Salzsäure wurde mit einer $^1/_{10}$ normal Lutidinlösung zurücktitriert.

1 ccm Salzsäure = 0,01119 gr Lutidin.
1 ccm Lutidin = 0,89 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. HCl.	Angew. Lutidinlös.	Gef. C_7H_9N in gr	C_7H_9N in pCt.
0,3896	20 ccm	10,5 ccm	0,1300	33,37
0,6525	30 „	13,1 „	0,2185	33,49
0,2765	15 „	8,47 „	0,09207	33,3

Berechnet: 33,67 pCt. Lutidin.

Analyse des Doppelsalzes $2\ PCl_4 \cdot 5\ C_7H_9NHCl$:

a) Bestimmung des wirksamen Chlors.

1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0,0034 gr Cl.
1 ccm Jodlösung = 0,89 ccm $Na_2S_2O_3$.

Angew. Subst.	Angew. $Na_2S_2O_3$	Angew. Jodlösung	Gef. Cl in gr	Gef. Cl in pCt.
0,2062	10,5 ccm	5, ccm	0,02069	10,02
0,2664	8,5 „	0,97 „	0,0266	10,01

Berechnet: 10,02 pCt.

b) Bestimmung der gesamten Chlormenge.

1 ccm $AgNO_3$ = 0,0036 Cl.
1 ccm NCS (NH_4) = ccm $AgNO_3$.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Cl in gr	Gef. Cl in pCt.
0,2086	20 ccm	2,2 ccm	0,0671	32,41
0,3248	30 „	4,32 „	0,1055	32,5
0,1992	20 „	3,81 „	0,0604	32,35

Berechnet: 32,57 pCt. Chlor.

c) Bleibestimmung.

Angew. Subst.	Gef. Pb SO_4	Gef. Pb in gr	Gef. Pb in pCt.
0,3362	0,1437	0,0981	29,18
0,2575	0,1083	0,0750	29,14

Berechnet: 29,24 pCt. Blei.

d) Lutidinbestimmung.

1 ccm Salzsäure = 0,01119 gr Lutidin.
1 ccm Lutidin = 0,8 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. HCl	Ang. C_7H_9N	Gef. C_7H_9N in gr	C_7H_9N in pCt.
0,3748	20 ccm	9,26 ccm	0,1409	37,6
0,4250	20 „	7,11 „	0,1602	37,71

Berechnet: 37,82 pCt. Lutidin.

Bleitetrachlorid-Collidinchlorhydrat.

Versucht man, nach der beim Picolindoppelsalz beschriebenen Methode, ein Bleitetrachlorid-Collidinchlorhydrat darzustellen, so erhält man einen schönen gelben krystallinischen Niederschlag, der sich aber beim Absaugen der Mutterlauge momentan zersetzt.

Bleidichlorid-Picolinchlorhydrat.

Beim Kochen von reinem krystallisiertem Bleichlorid mit einer Lösung von Picolinchlorhydrat löst sich $PbCl_2$ in ziemlich grossen Mengen auf und scheidet sich aus der abfiltrierten Flüssigkeit als Bleichlorid-Picolinchlorhydrat in Form von weissen, glänzenden, kleinen tetragonalen Blättchen aus. Die erhaltenen Krystalle wurden zuerst mit der Saugpumpe von der Mutterlauge gut abgesaugt und alsdann zwischen Filtrierpapier unter Druck längere Zeit belassen.

Aus picolinhaltigem Alkohol oder Salzsäure lässt sich das Doppelsalz umkrystallisieren. Wasser und Alkohol zersetzen die Verbindung unter Ausscheidung von Bleichlorid. Aether wirkt wenig auf dieselbe ein. Auch bei dem Erwärmen auf 80 bis 90° zersetzt sich die Verbindung unter Abgabe von Picolin.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

a) Bleibestimmung.

Das Blei wurde elektrolytisch als Bleisuperoxyd, nach der vom Herrn Geh. Rat Professor Dr. A. Classen beschriebenen Methode, bestimmt. Da nun die organische Substanz und das vorhandene Halogen bei der Elektrolyse die Ausscheidung sehr hinderte, so wurde das Picolin durch chemisch reine Natronlauge und Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Das Halogen wurde durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 ccm Salpetersäure versetzt und auf 120 bis 130 ccm verdünnt. Sodann wurde nach dem Erwärmen auf 50 bis 60° mit einem Strome von 1,6 bis 1,8 Ampère elektrolysiert. Bei Anwendung von 0,2 bis 0,3 gr Substanz war die Elektrolyse nach anderthalb Stunden beendet. Von der vollständigen Ausscheidung überzeugte man sich durch Zusatz von circa 20 ccm Wasser und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benetzten Elektrodenfläche. Der Niederschlag wurde, wenn keine Schwärzung nach 10 bis 15 Minuten sichtbar geworden war, nach erfolgter Stromunterbrechung mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 180° getrocknet. Der Rückstand war wasserfreies Superoxyd. Die als Anode dienende Platinschale war auf der Innenseite mittels eines Sandstrahlgebläses mattiert.

Die Elektrolyse ergab folgende Werte:

Angew. Subst.	Gef. Bleisuperoxyd	Gef. Blei in gr	Gef. Blei in pCt.
0,2038	0,1384	0,1226	60,20
0,2470	0,1679	0,1487	60,26

Für die Formel $2\,PbCl_2 \cdot C_5H_7NHCl$ berechnet 60,39 Procent Blei.

b) Chlorbestimmung.

Das Chlor wurde nach der beim Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat beschriebenen Methode bestimmt.

1 ccm Silbernitrat = 0,0035 gr Chlor
1 ccm Rhodanammonium = 0,6 ccm Silbernitrat.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Cl in gr	Gef. Cl in pCt.
0,3065	30 ccm	7,86 ccm	0,0885	25,62
0,2637	25 „	9,33 „	0,0679	25,75

Berechnet für obige Formel 25,87 pCt. Chlor.

c) Picolinbestimmung.

Das Picolin wurde bestimmt, indem es mittels Natronlauge ausgetrieben, überdestilliert und in gestellter Salzsäure aufgefangen wurde. Die überschüssige Salzsäure wurde mittels einer $^1/_{10}$ normal Picolinlösung zurücktitriert.

1 ccm Salzsäure = 0,01059 gr Picolin.
1 ccm Picolinlösung = 0,85 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. HCl	Angew. Picolinlös.	Gef. Picolin in gr	Gef. Picolin in pCt.
0,3755	10 ccm	6,21 ccm	0,0499	13,32
0,5174	10 „	4,04 „	0,0695	13,46

Berechnet: 13,58 pCt. Picolin.

Bleidichlorid-Lutidinchlorhydrat.

Bleichlorid löst sich in siedendem Lutidinchlorhydrat in sehr grossen Mengen auf, und scheidet sich aus der abfiltrierten Flüssigkeit als Bleichlorid-Lutidinchlorhydrat aus. Hat man das Lutidinchlorhydrat in der Siedehitze mit Bleichlorid gesättigt, so erstarrt die Lösung bei dem Erkalten zu einer festen Masse, bei der man kaum eine Krystallform erkennen kann. Erwärmt man aber die gesättigte, abfiltrierte Lösung auf Zusatz von 5 bis 10 ccm Salzsäure und lässt sie langsam erkalten, so krystallisiert das Bleichlorid-Lutidinchlorhydrat in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen aus. Unter dem Mikroskop betrachtet, haben diese Kryställchen anscheinend tetragonale Formen. Zur Reinigung krystallisiert man das Salz wiederholt aus heisser, gesättigter Lösung um.

Die Analyse wurde folgendermassen ausgeführt:

a) Bleibestimmung. Das Blei wurde elektrolytisch, nach der beim Bleidichlorid-Picolinchlorhydrat beschriebenen Methode, bestimmt.

Angew. Subst.	Gef. Blei-superoxyd	Gef. Blei in gr	Gef. Blei in pCt.
0,1445	0,0964	0,8454	59,11
0,2062	0,1375	0,1218	59,08
0,2213	0,1477	0,13086	59,13

Berechnet für die Formel $2\ PbCl_2 \cdot C_7H_9NHCl$ 59,18 Procent Blei.

b) Chlorbestimmung. Das Chlor wurde titrimetrisch nach vorherigem Schmelzen mit Soda und Salpeter bestimmt.

1 ccm Silbernitrat = 0,0035 gr Chlor.
1 ccm Rhodanammonium = 0,6 ccm Silbernitrat.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. $NCS\ (NH_4)$	Gef. Cl in gr	Gef. Cl in pCt.
0,2460	22 ccm	7,18 ccm	0,0619	25,17
0,1925	20 „	10,25 „	0,0485	25,23

Berechnet: 25,35 pCt. Chlor.

c) Lutidinbestimmung (siehe oben).

1 ccm Salzsäure = 0,0111 gr Lutidin.
1 ccm Lutidin = 0,85 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. HCl	Angew. C_7H_9N	Gef. C_7H_9N in gr	Gef. in pCt.
0,4153	15 ccm	11,68 ccm	0,06329	15,24
0,3513	10 „	6,6 „	0,0529	15,05

Berechnet: 15,31 pCt. Lutidin.

Bromblei-Pyridindoppelsalz.

In kochendem Pyridin löst sich Bleibromid ziemlich schwer auf, 100 ccm desselben lösen etwa 1,5 gr. Beim Erkalten der Lösung krystallisieren zuerst dünne, weisse Nädelchen aus, welche aber nach mehrstündigem Stehen in der Mutterlauge allmählich sich in mikroskopisch kleine, aber sehr

schön ausgebildete, Rhomboeder umwandeln. Um das in Nädelchen krystallisierte Doppelsalz rein zu erhalten, muss man dasselbe vor vollständigem Erkalten der Mutterlauge von derselben mittels der Saugpumpe trennen. Das von der Mutterlauge möglichst befreite Doppelsalz wurde zwischen Filtrierpapier und zuletzt über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Bei dem Umkrystallisieren aus pyridinhaltigem Alkohol tritt das Doppelsalz ebenfalls in zwei Modifikationen auf. Es ist gleichgültig, ob man beim Umkrystallisieren das in Nadeln oder das in Rhomboeder krystallisierte Doppelsalz verwendet, immer krystallisieren zuerst die Nädelchen aus. Die Umwandlung aus die eine in die andere Krystallform geht in der alkoholischen Mutterlauge sehr langsam von statten, sodass man selbst nach mehrtägigem Stehen in derselben unter dem Mikroskop immer noch Nädelchen neben den Rhomboedern nachweisen kann.

Wasser, Alkohol und Aether bewirken schnell Zersetzung unter Ausscheidung von Bromblei. Ebenfalls tritt Zersetzung beim längeren Erwärmen auf 90 bis 100° ein. Das Doppelsalz zeigt selbst, wenn es gut getrocknet, noch Pyridingeruch, der ohne Zersetzung der Verbindung nicht entfernt werden kann.

Die Analyse ergab für das in Nädelchen krystallisierte Doppelsalz die Zusammensetzung $PbBr_2 \cdot C_5H_5N$, während das in Rhomboeder krystallisierte Salz der Formel $5\ PbBr_2 \cdot 7\ C_5H_5N$ oder $(PbBr_2C_5H_5N)_5 + 2\ C_5H_5N$ entspricht.

A. Analyse des in Nädelchen krystallisierten Doppelsalzes.

a) Bleibestimmung. Das Blei wurde elektrolytisch nach der beim Picolindoppelsalz angegebenen Methode bestimmt.

Angew. Subst.	Gef. PbO_2	Gef. Blei in gr	Gef. Blei in pCt.
0,3508	0,1813	0,1622	46,25
0,2058	0,1078	0,0955	46,4
0,2101	0,1099	0,0973	46,34

Berechnet: 46,4 pCt. Blei.

b) Brombestimmung. Das Brom wurde titrimetrisch bestimmt.

1 ccm Silbernitrat = 0,00811 gr Brom.
1 ccm Rhodanammonium = 0,6 ccm Silbernitrat.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Brom in gr	Brom in pCt.
0,2515	20 ccm	14,93	0,0896	35,62
0,3024	20 „	11,13	0,1081	35,75

Berechnet: 35,86 pCt. Brom.

c) Pyridinbestimmung. Das Pyridin wurde nach der beim Picolin beschriebenen Methode bestimmt. Die überschüssige Salzsäure wurde mittels einer $^1/_{10}$ normal Pyridinlösung zurücktitriert.

1 ccm Salzsäure = 0,00922 gr Pyridin.
1 ccm Pyridin = 0,75 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. Salzsäure	Angew. Pyridinlös.	Gef. Pyridin in gr	Gef. in pCt.
0,4150	15 ccm	9,5 ccm	0,0727	17,54
0,5276	20 „	13,2 „	0,09301	17,63

Berechnet: 17,72 pCt. Pyridin.

B. Analyse des in Rhomboeder krystallisierten Doppelsalzes.

a) Bleibestimmung.

Angew. Subst.	Gef. Blei-superoxyd	Gef. Blei in gr	Gef. Blei in pCt.
0,2651	0,1292	0,11447	43,18
0,2028	0,0989	0,0877	43,25
0,2296	0,1116	0,0988	43,07

Berechnet: 43,33 pCt. Blei.

b) Brombestimmung.

1 ccm $AgNO_3$ = 0,00811 gr Br.
1 ccm NCS (NH_4) = 0,6 ccm $AgNO_3$.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Br. in gr	Br. in pCt.
0,3305	20 ccm	10,76 ccm	0,1097	33,21
0,4057	25 „	13,5 „	0,1354	33,35

Berechnet: 33,49 pCt. Brom.

c) Pyridinbestimmung.

1 ccm Salzsäure = 0,00922 Pyridin.
1 ccm Pyridinlösung = 0,75 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. Salzsäure	Angew. Pyridinlös.	Gef. Pyridin in gr	Gef. in pCt.
0,4250	20 ccm	12,5 ccm	0,0978	23,03
0,5015	20 „	9,95 „	0,11509	22,95

Berechnet: 23,18 pCt. Pyridin.

Jodblei-Chinolin.

Beim Kochen von reinem krystallisiertem Jodblei mit Chinolin löst sich ersteres in ziemlich grossen Mengen auf und scheidet sich aus der abfiltrierten Flüssigkeit als Jodblei-Chinolin in Form von blass gelben Nädelchen aus. Das aus der Mutterlauge auskrystallisierte Doppelsalz ist stark durch dieselbe verunreinigt. Durch Umkrystallisieren aus chinolinhaltigem Alkohol lässt es sich reinigen. Die Ausbeute bei diesem Umkrystallisieren ist eine sehr minimale.

Alkohol und Aether zersetzen das Doppelsalz sehr schnell unter Ausscheidung von Jodblei. Ebenfalls zersetzt sich das Doppelsalz schon beim längeren Erwärmen auf 80 bis 90°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

a) Bleibestimmung. Das Blei wurde elektrolytisch nach der beim Bleichlorid-Picolinchlorhydrat beschriebenen Methode bestimmt.

Angew. Subst.	Gef. PbO_2	Gef. Pb in gr	Gef. Pb in pCt.
0,1755	0,0733	0,0505	28,77
0,2150	0,0897	0,0615	28,65

Berechnet für die Formel $PbJ_2 \cdot 2\ C_9H_7N$ 28,78 pCt. Blei.

b) Jodbestimmung. Die Jodbestimmung wurde wie die oben beschriebenen Chlorbestimmungen ausgeführt.

1 ccm Silbernitrat = 0,0128 gr Jod.
1 ccm Rhodanammonium = 0,555 ccm Silbernitrat.

Angew. Subst.	Angew. $AgNO_3$	Angew. NCS (NH_4)	Gef. Jod in gr	Gef. Jod in pCt.
0,1572	10 ccm	10,28 ccm	0,0552	35,15
0,2430	10 „	6,1 „	0,0851	35,06

Berechnet: 35,29 pCt. Jod.

c) Chinolinbestimmung. Das Chinolin wurde bestimmt, indem es mittels Natronlauge ausgetrieben, überdestilliert, und in gestellter Salzsäure aufgefangen wurde. Die überschüssige Salzsäure wurde mittels einer $^1/_{10}$ normal alkoholischen Chinolinlösung zurücktitriert.

1 ccm Salzsäure = 0,01468 Chinolin.
1 ccm Chinolin = 0,75 ccm Salzsäure.

Angew. Subst.	Angew. Salzsäure	Angew. Chinolinlös.	Gef. Chinolin in gr	Chinolin in pCt.
0,3257	15 ccm	9,4	0,1167	35,85
0,4035	20 „	13,58	0,1440	35,7

Berechnet: 35,91 pCt. Chinolin.

Zusammenstellung der Resultate.

In dem ersten Teile der vorliegenden Arbeit wurden neue Beweise für die Existenzfähigkeit des Bleitetrachlorids, gebunden an organischen Basen, erbracht.

In dem zweiten Teile ist eine Reihe von bisher unbekannten Doppelsalzen des Bleidichlorids sowie die zur Analyse derselben angewandten Methoden eingehend beschrieben. Es sind folgende Doppelsalze dargestellt worden.

I. Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat.

$3\ PbCl_4 \cdot 7\ C_6H_7NHCl.$

II. Bleitetrachlorid-Lutidinchlorhydrat.

a) $PbCl_4\ 2\ C_7H_9NHCl.$
b) $2\ PbCl_4 \cdot 5\ C_7H_9NHCl.$

III. Bleidichlorid-Picolinchlorhydrat.

$2\ PbCl_2 \cdot C_6H_7NHCl.$

IV. Bleidichlorid-Lutidinchlorhydrat.

$2\ PbCl_2 \cdot C_7H_9NHCl.$

V. Bromblei-Pyridindoppelsalze.

a) $PbBr_2C_5H_5N.$
b) $(PbBr_2C_5H_5N)_5 + 2\ C_5H_5N.$

VI. Jodblei-Chinolindoppelsalz.

$PbJ_2 \cdot 2\ C_9H_7N.$